



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001002475 A**

(43) Date of publication of application: 09.01.01

(51) Int. Cl. **C04B 35/64**
H01L 23/12
H05K 3/46

(21) Application number: 2000131371

(22) Date of filing: 28.04.00

(30) Priority: 30.04.99 US 99 302943

(71) Applicant: **INTERNATL BUSINESS MACH
CORP <IBM>**

(72) Inventor: **NATARAJAN GOVINDARAJAN**
INDYK RICHARD F
VINCENT P PETERSON
SACHDEV KRISHNA G

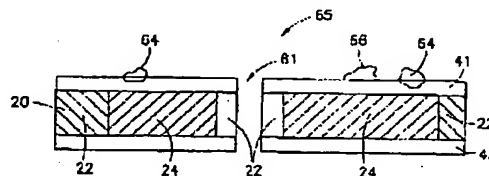
(54) **CERAMIC STRUCTURE AND METHOD
FORMING THE SAME**

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new method for producing a semiconductor substrate having a surface metallurgy-feature free from defects as a whole.

SOLUTION: Concretely, a ceramic green sheet laminated material, whose surface is protected, is obtained by using at least one surface layer being thermally depolymerized. Further concretely, before laminating, a surface film being thermally depolymerized or decomposed is put on a stack or assembly of the ceramic green sheets and adjusted to fit to the surface form of the green sheets 20 during laminating. Thereafter, the green sheet laminated material 65 having the protected surface can be sized or diced without forming defects. Since the thermally depolymerizable or decomposable film is thermally depolymerized and removed by firing in the sintering process, the film is easily and completely removed and thereby a ceramic substrate having the surface free from defects can be obtained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2475

(P2001-2475A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマート* (参考)

C 0 4 B 35/64

C 0 4 B 35/64

G

H 0 1 L 23/12

H 0 5 K 3/46

H

H 0 5 K 3/46

C 0 4 B 35/64

L

H 0 1 L 23/12

D

審査請求 有 請求項の数22 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-131371(P2000-131371)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(31) 優先権主張番号 09/302943

(32) 優先日 平成11年4月30日 (1999.4.30)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)

(74) 代理人 100086243

弁理士 坂口 博 (外2名)

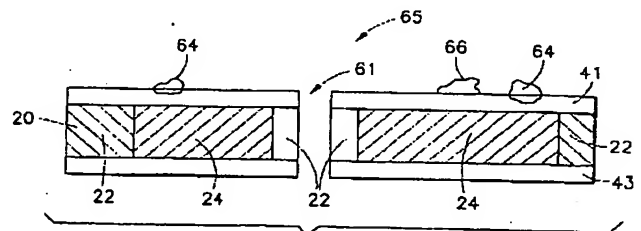
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック構造体およびその形成方法

(57) 【要約】

【課題】 全体的に欠陥のない表面メタラジー・フィーチャを有する半導体基板の、新規の製造方法を提供すること。

【解決手段】 具体的には、少なくとも1層の熱解重合可能な表面層を使用することにより、表面が保護されたセラミック・グリーン・シート積層物を提供する方法に関する。さらに具体的には、積層前に熱解重合可能/分解可能な表面フィルムをセラミック・グリーン・シートのスタックまたはアセンブリの上に置き、積層中にグリーン・シートの表面形状に整合させる。その後、表面が保護されたグリーン・シート積層物は、欠陥を生じることなくサイジングまたはダイシングされる。熱解重合可能/分解可能なフィルムは、焼結工程中に熱解重合し、燃焼し去るため、容易に完全に除去され、これにより表面に欠陥のないセラミック基板が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミック構造体を形成する方法であって、(a)前記セラミック構造体の未焼結構造体上の表面フィーチャの上に、熱解重合可能／分解可能な層を置くステップであって、前記熱解重合可能／分解可能な層が、積層の間に前記未焼結構造体の少なくとも一部分と、前記未焼結構造体上の前記表面フィーチャの少なくとも一部分に熱結合可能であり、かつ焼結によって炭素質の残渣を残さずに熱分解可能であるという特徴を有するステップと、(b)前記熱解重合可能／分解可能な層の少なくとも一部分が、前記表面フィーチャおよび前記未焼結構造体の表面トポロジーの少なくとも一部分と整合するように、前記熱解重合可能／分解可能な層に圧力を加えるステップであって、前記熱解重合可能／分解可能な層の少なくとも一部分が、前記未焼結構造体の表面の少なくとも一部分に密着し、それにより前記未焼結構造体を保護するステップとを含む方法。

【請求項2】前記セラミック構造体が半導体基板である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】前記セラミック構造体が半導体基板であり、前記基板がセラミック基板、多層セラミック基板、およびガラス・セラミック基板からなる群から選択されたものである、請求項1に記載の方法。

【請求項4】前記未焼結構造体が少なくとも2枚のセラミック・グリーン・シートからなり、圧力を加えると前記少なくとも2枚のセラミック・グリーン・シートが積層される、請求項1に記載の方法。

【請求項5】前記熱解重合可能／分解可能な層が、ホモポリマー、共重合体、三元重合体およびこれらの混合物を含むアクリル重合体から誘導される、請求項1に記載の方法。

【請求項6】前記熱解重合可能／分解可能な層が、メタクリル酸アルキル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸フルオロプロピルの単量体のホモポリマー、共重合体、三元重合体およびこれらの混合物を含むアクリル重合体から誘導される、請求項1に記載の方法。

【請求項7】前記熱解重合可能／分解可能な層の材料が、メタクリル酸エチル・アクリル酸メチル・メタクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸メチル・メタクリル酸・メタクリル酸エチル共重合体、ポリメタクリル酸エチル、アクリル酸エチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸共重合体からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項8】前記未焼結構造体および前記熱解重合可能／分解可能な層が、エンクロージャの内側にある、請求項1に記載の方法。

【請求項9】圧力を加える前に、前記エンクロージャを排気して、前記エンクロージャがつぶれて、前記未焼結

構造体および前記熱解重合可能／分解可能な層に整合するステップをさらに含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】前記熱解重合可能／分解可能な層が、可撓性で成形可能であり、ガラス転移温度が約75℃未満で、破断時伸び(%Eb)が約150%を超える、請求項1に記載の方法。

【請求項11】前記未焼結構造体および前記熱解重合可能／分解可能な層に焼結プロセスを施すステップをさらに含む、請求項1に記載の方法。

10 【請求項12】前記未焼結構造体および前記熱解重合可能／分解可能な層に焼結プロセスを施し、前記焼結プロセスが完了すると、熱解重合可能／分解可能な層からの残渣を含有しない焼結構造体を得られる、請求項1に記載の方法。

【請求項13】前記未焼結構造体が、アルミナ、ガラス・フリットを含むアルミナ、ホウケイ酸ガラス、窒化アルミニウム、セラミック、およびガラス・セラミックからなる群から選択される材料を含む、請求項1に記載の方法。

20 【請求項14】前記表面フィーチャの材料が、銅、モリブデン、ニッケル、タングステン、ガラス・フリットを含む金属、導電性フィラー、および導電性重合体からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項15】メタライズされたフィーチャを有する半導体基板と、前記半導体基板の上に付着された熱解重合可能／分解可能な層を含む、未焼結構造体。

【請求項16】前記半導体基板が、セラミック基板、多層セラミック基板、およびガラス・セラミック基板からなる群から選択される、請求項15に記載の未焼結構造体。

30 【請求項17】前記熱解重合可能／分解可能な層が、ホモポリマー、共重合体、三元重合体およびこれらの混合物を含むアクリル重合体から誘導される、請求項15に記載の未焼結構造体。

【請求項18】前記熱解重合可能／分解可能な層が、メタクリル酸アルキル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸フルオロプロピルの単量体のホモポリマー、共重合体、三元重合体およびこれらの混合物を含むアクリル重合体から誘導される、請求項15に記載の未焼結構造体。

40 【請求項19】前記熱解重合可能／分解可能な層の材料が、メタクリル酸エチル・アクリル酸メチル・メタクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸メチル・メタクリル酸・メタクリル酸エチル共重合体、ポリメタクリル酸エチル、アクリル酸エチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸共重合体からなる群から選択される、請求項15に記載の未焼結構造体。

50 【請求項20】前記熱解重合可能／分解可能な層が、可撓性で成形可能であり、ガラス転移温度が約75℃未満

で、破断時伸び(%Eb)が約150%を超える、請求項15に記載の未焼結構造体。

【請求項21】前記未焼結構造体が、アルミナ、ガラス・フリットを含むアルミナ、ホウケイ酸ガラス、窒化アルミニウム、セラミック、およびガラス・セラミックからなる群から選択される材料を含む、請求項15に記載の未焼結構造体。

【請求項22】前記表面フィーチャの材料が、銅、モリブデン、ニッケル、タングステン、ガラス・フリットを含む金属、導電性フィラー、および導電性重合体からなる群から選択される、請求項15に記載の未焼結構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は全般的に、半導体基板を形成する方法および構造に関するものであり、具体的には少なくとも1層の熱解重合が可能な表面層を使用するセラミック・パッケージ製造のための、セラミックの製法および構造の改良に関するものである。さらに具体的には、本発明は、取扱いおよびサイジングやダイシング操作などの加工中に生じる欠陥を減少または解消するために、グリーン・セラミック表面の少なくとも一部分に密着する少なくとも1層の保護オーバーレイを使用したセラミック・グリーン積層物の加工方法および構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体基板および半導体装置は、新技術の開発により、小型化しており、集積度を増している。しかし、回路の集積度が増大することに伴い、全体的な製造上の問題も増大している。半導体製造業者が競争力を維持するためには、これらの製造上の問題は最少に保つ必要がある。したがって半導体製造業者は常に、欠陥部品の原因となる障害を識別し、これを除去することにより、製品の品質を改善する必要に迫られている。工程のばらつきを減少させることにより、体系的な欠陥を解消するための著しい改善は行われているが、工程の改善だけでは、歩留りと信頼性の両方に影響するランダムな欠陥をすべて除去するには不十分である。歴史的には、これらのランダムな欠陥の多くを除去して製品の不合格率を受け入れられるレベルにまで改善するために、スクリーニング技術が用いられている。

【0003】半導体製造業者が製品を改良しようとする場合、製品を改善したり新製品を供給したりするために、常に新しい方法、新しい技術を見いだしている。半導体基板またはセラミックのチップ・キャリアは、一般に半導体装置を取り付けるための平坦なチップ・サイトを有する平坦な表面を持つように製造される。これらの基板は、モジュールとも呼ばれ、単一のセラミック層もしくは単層のセラミック・モジュールを形成するグリーン・シート、または複数のセラミック層から製造され、

多層セラミック(MLC)モジュールを形成するために使用される。

【0004】以下の説明はMLCモジュールについて行うが、本発明の教示は単一層モジュールについても同様に適用可能であることを理解されたい。

【0005】MLCモジュールは通常、電子産業で高性能集積回路またはチップ(以下単にチップという)の実装に用いられる。これらの高性能チップは、たとえばパッド、ソルダ・ボールなど、多数の外部入出力(I/O)を有し、そのためこれらのチップは電力を放散させる必要性が高い。このような高性能チップを収容するために、MLCモジュールはたとえばパッド、ピン、ソルダ・ボールなど、多数の外部入出力(I/O)を備え、さらにモジュールとチップの両方からの非常に大きい電力を放散させることができないなければならない。

【0006】セラミック基板の標準的な工程には、セラミック・フィラー、有機バインダ、溶剤ビヒクル、および可塑剤分散液を含むセラミック・スラリーのグリーン・シート注型、ブランピング、バイアの穴開け、回路のパersonalizationまたはスクリーン・マスクを介しての導電性ペーストのスクリーン・プリンティング、シンギュレーションまたはサイジング、点検・照合・位置合せ、積み重ねおよび積層、バインダの燃焼(burn-off)、および焼結などの操作が含まれる。グリーン積層物の取扱い、特にサイジングおよびダイシングの操作では、飛散したセラミックの破片が一般に表面層に落ち、焼結工程など後続の加工中にセラミックに埋め込まれる。セラミック基板のこのような欠陥は好ましくないもので、かなりの数の焼結された基板を手直し(rework)または廃棄しなければならず、費用の増加と製品歩留りの低下のいずれかまたは両方の原因になっている。

【0007】しかし本発明は、積層の間にグリーン・セラミックの表面を保護し、取扱いおよびサイジングまたはダイシング操作の間に、飛散したセラミックの破片に対する犠牲保護層として機能する、熱解重合または分解可能な表面皮膜または層を使用することにより、この問題を解決する。しかし、この保護層は焼結サイクル中に分解し、燃焼し去る(burn-off)材料でつくることが好ましい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の一目的は、セラミック本体に損傷または欠陥を生じることなく、またペーストのブルアウトを生じることのない、改良された半導体基板製造方法を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、セラミック本体の損傷またはペーストのブルアウト、あるいはその両方を回避する、熱分解可能な表面皮膜を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、加工による欠陥を減少・解消するために、セラミック・グリーン・シート積

層物の保護層として、新規の熱解重合または分解可能な接着表面皮膜を提供することにある。

【0011】本発明のさらに他の目的は、積層、取扱い、サイジング・ダイシング操作のいずれかまたは全部の間に生じる欠陥を減少・解消するために、セラミック・グリーン・シート積層物製造に際しての保護層として、新規の熱解重合または分解可能な接着表面皮膜を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、加工による欠陥を減少・解消するために、グリーン・シート積層物の上に、少なくとも1層の犠牲保護重合体接着剤の層を設けるための、新規の方法および構造に関するものである。この表面保護皮膜は、少なくとも1層の、焼結サイクル中に完全に燃焼し去る、熱解重合可能な重合体を備えるものであることが好ましい。

【0013】したがって、本発明の一態様は、少なくとも1個の無欠陥表面フィーチャを有する未焼結構造を保護する方法であって、(a) 前記無焼結構造上の前記表面フィーチャの上に、少なくとも1層の熱解重合可能／分解可能な層の少なくとも一部分を置くステップであって、前記熱解重合可能／分解可能な層が、積層の間に前記無焼結構造の少なくとも一部分と、前記無焼結構造上の前記表面フィーチャの少なくとも一部分に熱結合可能であり、かつ以後の焼結の間に炭素質の残渣を残さずに熱分解可能であるという特徴を有するステップと、

(b) 前記熱解重合可能／分解可能な層の少なくとも一部分が、前記表面フィーチャおよび前記無焼結構造の表面トポロジーの少なくとも一部分と整合するように、前記熱解重合可能／分解可能な層の少なくとも一部分に圧力を加えるステップであって、前記熱解重合可能／分解可能な層の少なくとも一部分が、前記無焼結構造の表面の少なくとも一部分に密着し、それにより前記無焼結構造を保護するステップとを含む方法である。

【0014】本発明の他の態様では、少なくとも1個のメタライズされたフィーチャと、前記メタライズされたフィーチャおよび少なくとも1枚の半導体基板の一部分に固定された、少なくとも1層の熱解重合可能／分解可能な層の少なくとも一部分とを有する、少なくとも1枚の前記半導体基板を備える無焼結構造を含む。

【0015】

【発明の実施の形態】図1に示すように、焼結した、または未焼結の基板15、通常セラミック基板15は、上面11および下面13を有する1層以上の個々のセラミック・シートまたは層10を備える。シート10は通常、ほとんどの場合シート10と同一の材料の枠状部12を有する。枠状部12は、ほとんどの場合シート10の延長域であり、機能的ではない動作またはフィーチャのために使用される。シート10を加工するとき、粒子または破片14、16、18のいずれかまたはすべてが

基板15の表面上に付着することが知られている。図1に示すように、破片14はセラミック・シート10の内側に、粒子16は基板15の表面11の上下に、粒子18は表面11の上に付着する。粒子によっては基板15の表面11にゆるく付着するため、粒子18のように当業界でよく知られた方法で除去したり、吹き飛ばしたりすることができるかもしれない。しかし、粒子14および16のようなその他の粒子は、セラミック層10の表面に完全に、または部分的に埋め込まれることがあるため、表面11から除去することが幾分困難である。粒子14、16、18のいずれかまたはすべてを除去する方法のひとつは、既知の研磨技術のいずれかによるものであるが、これによれば加工ステップをさらに追加しなければならず、また層10または基板15の厚みに影響を及ぼすことがある。

【0016】破片14、16、18のいずれかまたはすべては、種々の理由により表面11および13の上に付着する。たとえば、ダイヤモンド・ソーなどを使用してグリーン積層物を切断することは、MLC業界では通常のことである。このような切断操作で、一般にセラミックの破片が発生し、これらの破片は基板15の表面11および13の上面に落ち、付着する。このグリーン切断工程では、グリーン・セラミック本体15の高速切断のため、発生の瞬間には破片は高温である。このような破片14、16、18の温度は、発生する瞬間には、グリーン・シート・スタック10の重合体バインダのガラス転移温度よりはるかに高い。したがって、破片14、16、18のいずれかまたはすべては、基板15上に落下すると、基板15の表面11、13のいずれかまたは両方の上にある材料を溶融(fuse)する傾向がある。このような例では、破片14、16、18のいずれかまたはすべては、焼結され、表面11、13のいずれかまたは両方の上や、存在する可能性のあるあらゆるメタラジの上面に溶融したセラミックの粒子14、16、18のいずれかまたはすべてが付着する。この粒子14、16、18のいずれかまたはすべての融着は、メッキ、表面実装など、焼結後の操作に重大な問題を生じる原因となる。粒子14、16、18が融着した基板15は、直接製品の歩留りおよび製造コストに影響を与え、もちろん不合格となる。

【0017】次に図2および図3を参照すると、図2は1枚または複数枚のセラミックのグリーン・シート20を有する、未焼結の基板25を示す。図示するように、少なくとも1枚のグリーン・シート20、たとえば薄い、または厚いセラミックのグリーン・シート20は、さらに1枚または複数枚の枠、すなわち非機能域22と、少なくとも1個の打ち抜き、メタライズ領域26のいずれかまたは両方が行われ、導電性材料26を含むセラミックのグリーン・シート24に分割される。基板25はまた、メタライズされた領域26の間に、非機能

域、メタライズされない領域22のいずれかまたは両方を含むことがある。メタライズされた領域26はそれぞれ、類似の設計であっても異なる設計であってもよい。グリーン・セラミック基板25はまた、たとえば位置合せ穴28、位置合せマーク29など、少なくとも1個のフィーチャ28、29を含むものでもよい。メタライズされた領域26に形成されるパターンは、当業者には周知のものである。

【0018】図3は、図2の線3-3に沿った断面図で、少なくとも1枚のメタライズ、位置合せ、積み重ねまたは組み立てを行った後積層して未焼結基板25とした、未焼結セラミック・グリーン・シート20のスタックを示す図である。基本的には、グリーン・シート20のスタックは、露出した表面21および23と、非メタライズ域22を有する少なくとも1枚のグリーン・シート24で構成される。グリーン・シート20を積み重ねた後、一軸積層など、従来の積層技術を用いて積層することができる。

【0019】図4は、破片14、16、18のいずれかまたはすべての溶融に付随する問題を解消するために、本発明の材料を使用する本発明の工程の、第1のステップを示す。未焼結のグリーン・シート25は、露出面21および23を有し、メタライズされた領域26を有し、中間にメタライズされない領域22があってもなくてもよい、少なくとも1枚のグリーン・シート25からなる。次に、グリーン・シートのスタック25を、少なくとも1層の熱分解可能な重合体の上部保護層41と、少なくとも1層の熱分解可能な重合体の下部保護層43により保護する。後続の加工でどのような破片からもセラミック・グリーン・シート20を保護するため、上部保護層41と下部保護層43の両方が、グリーン・シート20のメタライズされた領域26の少なくとも一部分を被覆することが好ましい。ほとんどの場合、枠またはメタライズされない領域22上の破片は、基板25の後続の加工に致命的または有害ではないが、すべての表面にどのような破片もないことが望ましい。

【0020】図5は、上部および下部保護層41および43を有するスタックされたグリーン・シート20の積層構造50を示す。上部保護層41と下部保護層43の両方が、基板25の表面21および23にそれぞれ密着することにより、層41と43のいずれかまたは両方が、セラミック・グリーン・シート20のメタライズされた領域26からはく離せず、後続の加工でどのような破片からもグリーン・シート20を続けて保護することが好ましい。明らかにわかるように、保護層41の上面および保護層43の下面は、積層後の操作で露出する。

【0021】図6は、積層物50から得られた、グリーン・サイジングした基板65を示す。積層物50のグリーン・サイジングの間、形成された破片および破片64、66は、保護層41と43の表面上のいずれかまた

は両方の表面上に落下または付着した破片である。破片64と66のいずれかまたは両方は、分解可能な保護層41と43のいずれかまたは両方の表面上から、ブラッシング、スクレーピング、機械加工など、そのような機械的手段によっても容易に除去できるようになる。しかし、機械的手段によっても容易に除去できない破片64、66も残り、どのような破片64、66も後続の焼結サイクルの間に焼結されるか、付着したままになることがある。

【0022】図7は、保護層41と43のいずれかまたは両方が、炉での焼結サイクル中、およびセラミック基板75の高密度化のいずれかまたは両方の間に、熱分解した後で得られた、焼結した基板75を示す。メタライズされない領域、すなわち枠22は、焼結された領域72となり、この領域は後続の作業の間に除去しても、そのまま残してもよい。メタライズされた領域26は、種々の工程の間完全に保護されていたことがわかる。

【0023】グリーン・シート10または20の材料は、いくつかを挙げれば、アルミナ、ガラス・フリットをかけたアルミナ、ホウケイ酸ガラス、窒化アルミニウム、セラミック、ガラス・セラミックを含む群から選択することが好ましい。セラミック・スラリーおよびグリーン・シート注型物の調製は、当業界で周知の方法により行う。

【0024】メタラジ・パターン26をスクリーン印刷するのに使用する導電性材料26は、いくつかを挙げれば、銅、モリブデン、ニッケル、タングステン、ガラス・フリットを含む金属を含む群から選択することが好ましい。しかし、各種の層とフィーチャのいずれかまたは両方に使用する導電性材料26は、同一材料であっても異なる材料であってもよい。導電性フィラー、重合体バインダ、および溶剤キャリアを含む導電性のスクリーン印刷用材料、すなわちペースト26は、当業界で周知の方法により使用し、調製することができる。

【0025】熱分解可能な上部および下部保護層41、43のいずれかまたは両方を有する、組み立てられたグリーン・シート・スタック50は、アイソスタティック圧(isostatic pressure)、流体圧(hydrodynamic pressure)、または液圧(hydraulic pressure)など、当業界で周知の方法により、積層工程にかける。アイソスタティック圧による積層の場合、図5に示すアセンブリをチェンバに移送し、チェンバに水、気体(空気または窒素)などの流体を導入してアイソスタティック圧をかけることができる。しかし、使用する流体がチェンバの材料や内容物のいずれかまたは両方と反応したり、これらを劣化させたりしないように注意が必要である。このような方法および装置は、当業界で周知のものであり、たとえば米国特許第5746874号および米国特許第5785800号明細書に記載されている。ある積層工程では、アセンブリまたは装置をたとえば約75℃に加

熱して、積層工程を容易にすることもできる。

【0026】積層およびサイジング作業後、上部および下部保護層41、43のいずれかまたは両方を有する、積層された構造65を焼結サイクルにかける。熱分解可能な保護層41、43のいずれかまたは両方は、焼結サイクルの初期、すなわち高密度化の開始前に解重合し、燃焼し去る。

【0027】熱分解可能な保護層41、43のいずれかまたは両方の材料の選択は、本発明では非常に重要である。保護層41、43のいずれかまたは両方は、可撓性があり、硬度が低く、成形可能で、ガラス転移温度が積層温度より低い熱可塑性の性質を有するものが好ましい。また、保護層41、43のいずれかまたは両方は、Eb（破断時伸び）が高く、積層時の圧力・温度条件でグリーン・セラミック表面に接着するものが好ましい。さらに分解可能な層41、43のいずれかまたは両方は、約1100℃、好ましくは約550度未満で熱により完全に解重合し、炭素質の残渣やその他の有害な副産物を残すことなく燃焼し去る低分子量の化合物を生成する必要がある。この分解可能な層41、43のいずれかまたは両方はまた、積層中に粘り強く、引き裂きに強く、すなわち、積層応力を分散し、均一な圧力分布を与え、工程中にどのような変形も生じない必要がある。

【0028】本発明による保護および整合オーバーレイとしての表面皮膜41、43のいずれかまたは両方に適した重合体材料は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸フルオロブチルなどから誘導される単一重合体、共重合体、三元重合体、またはこれらの重合体の物理的混合物からなる、アクリル重合体から得られる熱可塑性皮膜である。本発明による好ましい単一重合体、共重合体、三元重合体、またはこれらの重合体の物理的混合物のガラス転移温度(Tg)は約70℃未満であり、引張弾性係数は約300～約800N/mm²の範囲である。保護層41、43のいずれかまたは両方は、積層圧力が約175kg/cm²(2500psi)、積層温度が約45℃～約90℃といった、積層の温度および圧力条件で裂けたり変形したりする問題がないように、引張強さの高いものである必要がある。保護層41、43のいずれかまたは両方は、熱膨張係数(TCE)が約100～約200ppm/℃であることが好ましい。また、保護層41、43のいずれかまたは両方が、焼結工程中に解重合し、焼結したセラミック中に炭素質の残渣を残すことなく燃焼し去ることが好ましい。本発明による保護および整合オーバーレイとしてのアクリル重合体から得られる皮膜は部分硬化(Bステージ)または完全硬化(Cステージ)した可撓性のある熱硬化性皮膜で、積層条件でグリーン・シートに対する接着特性が優れ、サイジングまたはダイシング作業中に飛散する破片が付

着しないよう、粘着性のない表面を有するものである。

【0029】さらに、保護層41、43のいずれかまたは両方の厚みも重要である。積層工程での歩留りを高め、焼結炉での処理能力を高めるためには、熱分解可能な層41、43のいずれかまたは両方の最大厚みは約0.25mm(10mil)未満である必要がある。

【0030】熱による解重合可能な層41、43のいずれかまたは両方に適した材料は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸フルオロブチルなどの単量体またはこれらの混合物から誘導される単一重合体、共重合体、三元重合体、またはこれらの重合体の物理的混合物からなる、アクリル重合体であることが理解されるだろう。これらの中で、本発明の目的に有用な好ましい単一重合体、共重合体、三元重合体、またはこれらの重合体の物理的混合物は、Tgが約70℃未満、好ましくは約25℃～約65℃の範囲であり、引張弾性係数は約300～約700N/mm²の範囲、好ましくは約350～約650N/mm²の範囲ある。

【0031】本発明による熱可塑性アクリル重合体は、下記の特異な性質を有する。

(a) 高圧積層工程中にセラミック積層物への接着が、サイジングおよびダイシング作業中維持され、セラミックに優れた保護を与え、これによりセラミックの表面に落下する飛散した破片が原因の欠陥による歩留りの低下を減少させる。

(b) 高温で容易に解重合し、焼結工程の条件で、焼結されたセラミック基板の表面に炭素質の残渣を残すことなく燃焼し去る。

(c) アクリル重合体のオーバーレイは、接触するグリーン・シートにペーストでスクリーン印刷したフィーチャに悪影響を与えず、ペーストのにじみや離れの問題を生じない。

(d) アクリル重合体の皮膜は前処理によりBステージまたはCステージに硬化し、本発明による用途のためさらに溶剤処理を行う必要はない。

(e) MLC基板製造時の積層圧力・温度条件で、セラミック・グリーン・シートに完全に整合する熱可塑性マスクを形成する。

【0032】本発明によるアクリル単量体から誘導される代表的な単一重合体、共重合体、および三元重合体には、メタクリル酸エチル・アクリル酸メチル・メタクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸メチル・メタクリル酸・メタクリル酸エチル共重合体、ポリメタクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル・メタクリル酸・メタクリル酸ブチル共重合体、ポリメタクリル酸エチル、アクリル酸エチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸共重合体などがある。

【0033】アクリル重合体を主成分とする接着剤フィ

ルム、代表的にはデュポン (DuPont) から市販されているタイプQL接着剤シリーズ、パイララックス (Pyrallux) 製品LF0100、LF0200、および関連する予備成形した重合体フィルムのシリーズが、本発明の目的のための代表的な保護および整合用オーバーレイ・フィルムであることが判明した。

【0034】

【実施例】下記の実施例は本発明をさらに説明するものであるが、いかなる形でも本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【0035】実施例1

本発明の方法により、欠陥のない表面メタラジー・フィーチャを有するいくつかの多層セラミック構造のサンプルを作製した。

【0036】1サンプルで、メタライズされたセラミック層24を含むスタックを積層枠 (図示せず) 中に置いた。次に、厚み約25~50 μ mのアクリル酸重合体を主成分とする熱可塑性接着剤フィルムQL3500をスタックの上面および下面に付着させた。厚み約25~50 μ mの保護接着剤熱可塑性フィルム41、43のいずれかまたは両方を、デュポン (DuPont) から入手したが、このフィルムは室温で約200%の伸びを示すことがわかった。

【0037】次にこのアセンブリを、厚み75 μ mのポリウレタンの袋 (ショアAスケールのジュロメータ硬度30) の中に置き、真空にしてヒートシールした。このポリウレタンの袋は、ステーブンス・ウレタン・フィルム&シート (Stevens Urethane Film & Sheet) から入手した。この袋を内容物とともに、アイソスタティック・プレスを用いて、圧力約350kg/cm²、温度約90℃で積層した。

【0038】積層後、基板を袋から取り出し、検査した。保護接着剤フィルム41および43は、未焼結の基板50に良好に接着した表面保護フィルムを形成した。有意に、基材表面の伸びまたは整合性と本来の性質により、このような厳しい積層条件でも、ペーストのブルアウトやはく離は生じなかった。さらに、後続のサイジング作業でも、保護接着剤フィルム41および43の上に破片は付着しなかった。

【0039】次にグリーン積層物50を、当業界で周知の方法により、焼結炉で焼結した。焼結サイクルの熱分解およびバインダ除去の過程で、アクリル重合体保護層41、43のいずれかまたは両方が、セラミック本体にどのような残渣も残すことなく完全に分解し、セラミック基板75に表面の損傷はなかった。X線光電子分光分析 (XPS) により表面の分析を行ったところ、重合体オーバーレイに起因するどのような炭素残渣も見られなかった。また、炭素残渣を検査するために、Leeco炭素分析を行ったが、どのような外部からの残渣の形跡も見られなかった。

【0040】比較例2

他の組の、セラミック層スタック25のアセンブリのサンプルを実施例1の方法により積層した。ただし、熱解重合する表面層は使用しなかった。これらのサンプルは埋め込まれた表面破片や密着したグリーン・サイジングの破片を有し、袋の材料や積層板に大量のペーストやセラミックの転着を示した。このことは、犠牲保護界面層41、43のいずれかまたは両方と、本発明の方法が必要であることを示した。

10 【0041】実施例3

他のシリーズのサンプルでは、他の種類のアクリル酸重合体を主成分とする熱分解可能な表面フィルム、すなわち一群のパイララックス (Pyrallux) 製品としてデュポン (DuPont) から市販されている厚み25~50 μ mのLF0100、LF0200フィルムを使用した。基本的には、実施例1で説明したように、メタライズされたセラミック層のアセンブリを積み重ね、積層枠中に置いた。

【0042】他に試験したアクリル酸重合体から誘導された熱解重合可能/分解可能なフィルムは、アクリル系単量体から誘導される単一重合体、共重合体、三元重合体、またはこれらの物理的混合物から作製した。これらの分解可能な熱可塑性フィルムに望ましい特性には、厚みが約25 μ mないし約125 μ mの範囲であること、伸びが150%~約550%であること、および弾性係数が約0.3GPaであることが挙げられる。

【0043】他の組み立ておよび手順は実施例1で説明したとおりである。この場合にも、メタラジー・フィーチャ上には溶融した破片の形跡はなく、ペーストのブルアウトやはく離も見られず、接着した表面フィルムがスクリーン印刷したフィーチャおよびセラミックを保護することが示された。また、熱解重合可能/分解可能な層またはフィルムはすべて、後続の焼結作業中に残渣を生じなかった。

【0044】実施例4

この実施例では、積層圧力を液圧プレスから供給した以外は、実施例1と同様の方法で、保護層41、43のいずれかまたは両方を有するセラミック層のアセンブリを積み重ね、積層した。積層は圧力約315kg/cm²、温度約75度で行った。積層構造を検査したところ、積層作業中も、後続のグリーン・サイジング作業中も、スクリーン・プリンティングしたフィーチャおよびセラミックは接着した表面フィルム41、43のいずれかまたは両方により保護されることが示された。

【0045】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0046】(1) 無欠陥表面フィーチャを有する未焼結構造体を保護する方法であって、(a) 前記未焼結構造体上の前記表面フィーチャの上に、熱解重合可能/分解可能な層を置くステップであって、前記熱解重合可能

／分解可能な層が、積層の間に前記未焼結構造体の少なくとも一部分と、前記未焼結構造体上の前記表面フィーチャの少なくとも一部分に熱接着可能であり、かつ以後の焼結の間に炭素質の残渣を残さずに熱分解可能であるという特徴を有するステップと、(b) 前記熱解重合可能／分解可能な層の少なくとも一部分が、前記表面フィーチャおよび前記未焼結構造体の表面トポロジーの少なくとも一部分と整合するように、前記熱解重合可能／分解可能な層に圧力を加えるステップであって、前記熱解重合可能／分解可能な層の少なくとも一部分が、前記未焼結構造体の表面の少なくとも一部分に密着し、それにより前記未焼結構造体を保護するステップとを含む方法。

(2) 前記未焼結構造体が半導体基板である、上記(1)に記載の方法。

(3) 前記未焼結構造体が半導体基板であり、前記基板がセラミック基板、多層セラミック基板、およびガラス・セラミック基板からなる群から選択されたものである、上記(1)に記載の方法。

(4) 前記未焼結構造体が少なくとも2枚のセラミック・グリーン・シートからなり、圧力を加えると前記少なくとも2枚のセラミック・グリーン・シートが積層される、上記(1)に記載の方法。

(5) 前記熱解重合可能／分解可能な層が、ホモポリマー、共重合体、三元重合体およびこれらの混合物を含むアクリル重合体から誘導される、上記(1)に記載の方法。

(6) 前記熱解重合可能／分解可能な層が、ならびにメタクリル酸アルキル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸フルオロプロピルの単量体のホモポリマー、共重合体、三元重合体およびこれらの混合物を含むアクリル重合体から誘導される、上記(1)に記載の方法。

(7) 前記熱解重合可能／分解可能な層の材料が、メタクリル酸エチル・アクリル酸メチル・メタクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸メチル・メタクリル酸・メタクリル酸エチル共重合体、ポリメタクリル酸エチル、アクリル酸エチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸共重合体からなる群から選択される、上記(1)に記載の方法。

(8) 前記熱解重合可能／分解可能な層が、QL3500接着フィルムおよびデュボン・バイラックス・シリーズのフィルムLF0100、LF0200、およびFR0200からなる群から選択される、上記(5)に記載の方法。

(9) 前記加えられる積層圧力が、約175 kg/cm² (約2500 psi) 未満である、上記(1)に記載の方法。

(10) 前記加えられる積層圧力が、約175 kg/c

m² (約2500 psi) を超える、上記(1)に記載の方法。

(11) 前記圧力を加えるステップが、アイソスタティック圧、流体圧、および液圧からなる群から選択される、上記(1)に記載の方法。

(12) 前記未焼結構造体および前記熱解重合可能／分解可能な層が、エンクロージャの内側にある、上記(1)に記載の方法。

(13) 圧力を加える前に、前記エンクロージャを排気して、前記エンクロージャがつぶれて、前記未焼結構造体および前記熱解重合可能／分解可能な層に整合するステップをさらに含む、上記(12)に記載の方法。

(14) 前記熱解重合可能／分解可能な層が、可撓性で成形可能であり、ガラス転移温度が約75℃未満で、破断伸び(%Eb)が約150%を超える、上記(1)に記載の方法。

(15) 前記未焼結構造体が、位置合せ穴を有する、上記(1)に記載の方法。

(16) 前記未焼結構造体が、位置合せ穴を有し、前記位置合せ穴が、前記未焼結構造体を位置合せピンに位置合せするのに使用される、上記(1)に記載の方法。

(17) 前記未焼結構造体が、位置合せマークを有する、上記(1)に記載の方法。

(18) 前記未焼結構造体が、位置合せマークを有し、前記位置合せマークが、前記未焼結構造体を位置合せピンに位置合せするのに使用される、上記(1)に記載の方法。

(19) 前記未焼結構造体および前記熱解重合可能／分解可能な層に焼結プロセスを施す、上記(1)に記載の方法。

(20) 前記未焼結構造体および前記少なくとも1層の熱解重合可能／分解可能な層に焼結プロセスを施し、前記プロセスが完了すると、前記熱解重合可能／分解可能な層からの残渣を含有しない焼結構造体が得られる、上記(1)に記載の方法。

(21) 前記未焼結構造体が、アルミナ、ガラス・フリットを含むアルミナ、ホウケイ酸ガラス、窒化アルミニウム、セラミック、およびガラス・セラミックからなる群から選択される材料を含む、上記(1)に記載の方法。

(22) 前記表面フィーチャの材料が、銅、モリブデン、ニッケル、タングステン、ガラス・フリットを含む金属、導電性フィラー、および導電性重合体からなる群から選択される、上記(1)に記載の方法。

(23) メタライズされたフィーチャを有する半導体基板と、前記半導体基板の上に付着された、熱解重合可能／分解可能な層を含む、未焼結構造体。

(24) 前記半導体基板が、セラミック基板、多層セラミック基板、およびガラス・セラミック基板からなる群から選択される、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(25) 前記熱解重合可能／分解可能な層が、ホモポリマー、共重合体、三元重合体およびこれらの混合物を含むアクリル重合体から誘導される、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(26) 前記熱解重合可能／分解可能な層が、ならびにメタクリル酸アルキル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸フルオロブチルの単量体のホモポリマー、共重合体、三元重合体およびこれらの混合物を含むアクリル重合体から誘導される、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(27) 前記熱解重合可能／分解可能な層の材料が、メタクリル酸エチル・アクリル酸メチル・メタクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸メチル・メタクリル酸・メタクリル酸エチル共重合体、ポリメタクリル酸エチル、アクリル酸エチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸共重合体からなる群から選択される、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(28) 前記熱解重合可能／分解可能な層が、QL3500接着フィルムおよびデュボン・バイラックス・シリーズのフィルムLF0100、LF0200、およびFR0200からなる群から選択される、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(29) 前記熱解重合可能／分解可能な層が、可撓性で成形可能であり、ガラス転移温度が約75℃未満で、破断時伸び(%Eb)が約150%を超える、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(30) 前記未焼結構造体が、位置合せ穴を有する、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(31) 前記未焼結構造体が、位置合せ穴を有し、前記位置合せ穴が、前記未焼結構造体を位置合せピンに位置合せするのに使用される、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(32) 前記未焼結構造体が、位置合せマークを有する、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(33) 前記未焼結構造体が、位置合せマークを有し、前記位置合せマークが、前記未焼結構造体を位置合せピンに位置合せするのに使用される、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(34) 前記未焼結構造体が、アルミナ、ガラス・フリットを含むアルミナ、ホウケイ酸ガラス、窒化アルミニウム、セラミック、およびガラス・セラミックからなる群から選択される材料を含む、上記(23)に記載の未焼結構造体。

(35) 前記表面フィーチャの材料が、銅、モリブデン、ニッケル、タングステン、ガラス・フリットを含む金属、導電性フィラー、および導電性重合体からなる群から選択される、上記(23)に記載の未焼結構造体。

【図面の簡単な説明】

【図1】加工中に異物が融着した未焼結グリーン・セラミック積層物を示す概略断面図である。

【図2】打ち抜きおよびスクリーン・プリンティングにより形成した複数の基板パターンを有する、複数の未焼結セラミック・グリーン・シートを示す平面図である。

【図3】メタライズ、積み重ねまたは組立て、位置合せ、および積層を行った、未焼結セラミック・グリーン・シートのスタックを示す、図2の線3-3に沿った断面図である。

【図4】本発明による積層保護層がセラミック・グリーン・シートのスタック上に置かれた本発明の実施の形態を示す断面図である。

【図5】グリーン・セラミック積層物に、薄い積層保護層が積層された、本発明の実施の形態を示す断面図である。

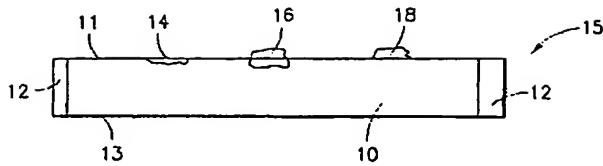
【図6】加工中に発生する異物から、焼結前のグリーン・セラミック積層物を保護する、本発明の実施の形態を示す断面図である。

【図7】本発明の材料および本発明の方法によって異物の融着による欠陥が除去された、焼結後のセラミック基板を示す断面図である。

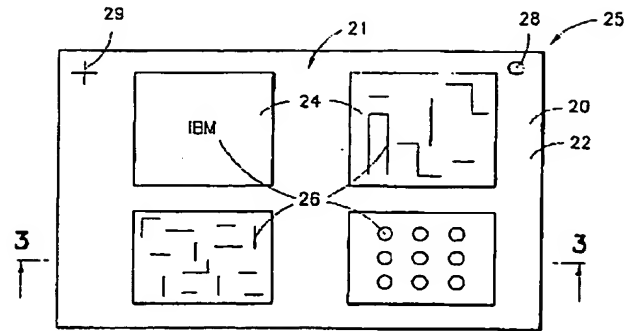
【符号の説明】

- 10 シート
- 11 シート上面
- 12 枠状部
- 13 シート下面
- 14 異物
- 16 異物
- 18 異物
- 15 未焼結基板
- 20 グリーン・シート
- 21 グリーン・シート上面
- 23 グリーン・シート上面
- 22 枠状部 非機能域
- 24 グリーン・シート
- 25 未焼結基板
- 26 機能域
- 28 位置合せ穴
- 29 位置合せマーク
- 41 熱分解する上部保護層
- 43 熱分解する下部保護層
- 50 積層物
- 64 異物
- 66 異物
- 65 グリーン・サイズ基板
- 75 焼結した基板

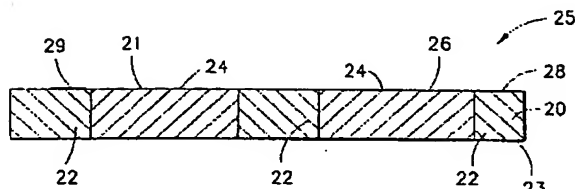
【図1】



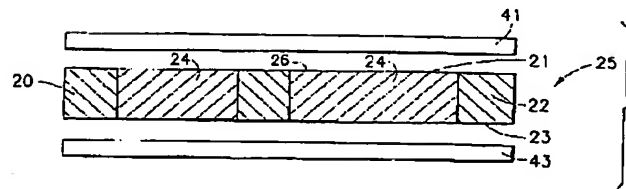
【図2】



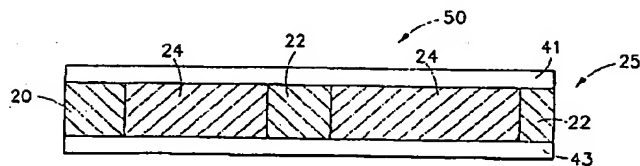
【図3】



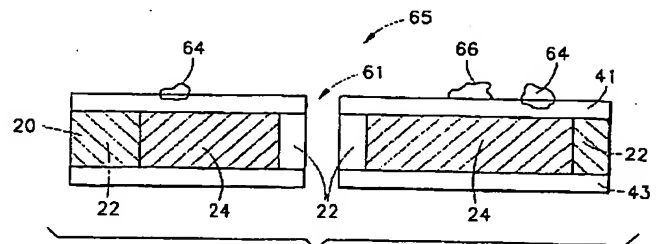
【図4】



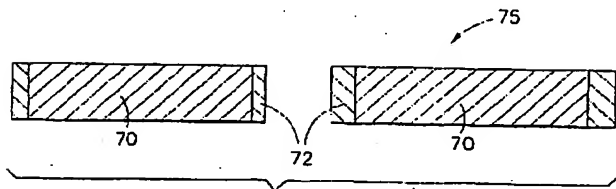
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 ゴヴィンダラージャン・ナタラジャン
アメリカ合衆国12569 ニューヨーク州ブ
レザント・バレー フォレスト・バレー・
ロード 26

(72)発明者 リチャード・エフ・インディク
アメリカ合衆国12590 ニューヨーク州ワ
ッピンガーズ・フォールズ プレイ・ファ
ーム・レーン 9 アール・ディー・ナン
バー 3

(72)発明者 ヴィンセント・ビー・ピーターソン
アメリカ合衆国12603 ニューヨーク州ボ
ーキーブシー タマラック・ヒル・ドライ
ブ 55

(72)発明者 クリシュナ・ジー・サチデヴ
アメリカ合衆国12533 ニューヨーク州ホ
ープウェル・ジャンクション ファービュ
ー・ドライブ 23